

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021418

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 10-183752

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1998

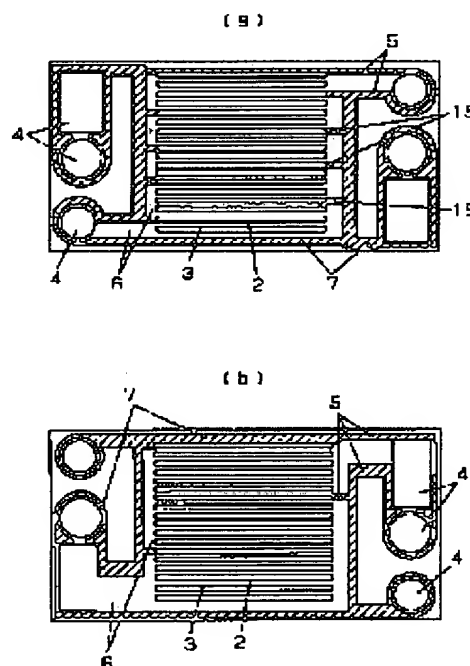
(72)Inventor : NISHIDA KAZUFUMI
YASUMOTO EIICHI
GYOTEN HISAAKI
HADO KAZUHITO
UCHIDA MAKOTO
OBARA HIDEO
SUGAWARA YASUSHI
KANBARA TERUHISA
MATSUMOTO TOSHIHIRO

(54) SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce cost at mass producing, and to reduce size by providing a pair of electrodes for sandwiching a solid high polymer electrolyte film and a supply discharge means of fuel gas, constituting a conductive separator between laminated cells out of metal having an inactive metallic layer on the surface in an acidic atmosphere, and connecting the gas flowing groove to the gas supply discharge means by a gas sealing material.

SOLUTION: A conductive separator is preferably consists an SUS 316 plate having the surface plate with gold and silver, and on the hydrogen side, a gas guiding phenol groove 6 up to a wavy gas flowing groove is formed of the phenol projecting part 5 from a manifold hole 4 through press working. A curved continuing gas flowing groove is arranged in an air side separator. An electrode/electrolyte jointing body having a positive/negative electrode catalyst layer jointed to both surfaces of the central part of a proton conductive high polymer electrolyte film, is sandwiched by two kinds of separators and a gasket to become a constituting unit of a fuel cell. The separator can be formed thinner than a carbon plate by obviating cutting work.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2000-21418(P2000-21418A)
(43)【公開日】平成12年1月21日(2000. 1. 21)
(54)【発明の名称】固体高分子電解質型燃料電池
(51)【国際特許分類第7版】

H01M 8/02

8/10

【FI】

H01M 8/02

B
R

8/10

【審査請求】未請求

【請求項の数】6

【出願形態】OL

【全頁数】8

(21)【出願番号】特願平10-183752

(22)【出願日】平成10年6月30日(1998. 6. 30)

(71)【出願人】

【識別番号】000005821

【氏名又は名称】松下電器産業株式会社

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地

(72)【発明者】

【氏名】西田 和史

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】安本 栄一

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】行天 久朗

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】羽藤 一仁

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】内田 誠

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】小原 英夫

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】菅原 靖

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】神原 輝壽

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】松本 敏宏



【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 (74)【代理人】
 【識別番号】100078204
 【弁理士】
 【氏名又は名称】滝本 智之 (外1名)
 【テーマコード(参考)】

5H026

【Fターム(参考)】

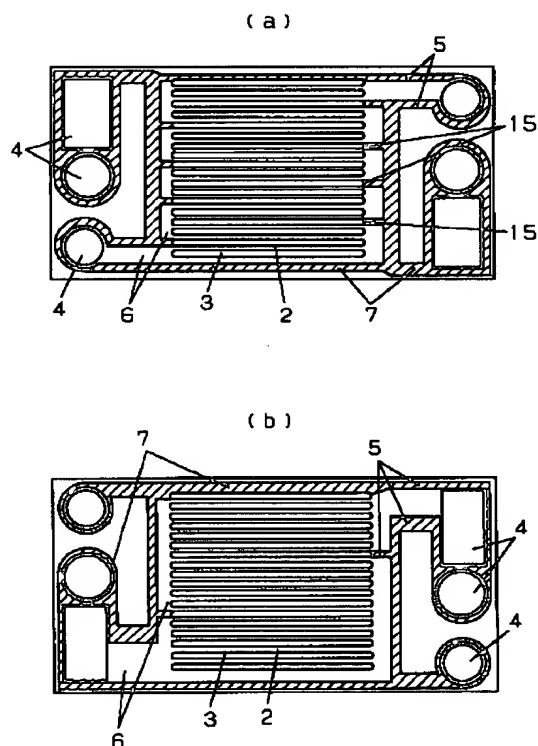
5H026 AA02 AA06 BB04 BB10 CC03 CC04 EE02

要約

(57)【要約】

【課題】固体高分子型の燃料電池の構成要素であるセパレーター板は、従来、カーボン板を用い、この表面部分を切削加工して、ガス流通路を形成していた。この方法では、カーボン板の材料コストと共に、これを切削するためのコストを引き下げることが困難であった。これに替わり、金属を用いる方法が考えられるが、金属を用いる方法では、金属が高温で酸化性の雰囲気曝されるため、長期間使用すると、金属の腐食や溶解が起こり、電池の発電効率が次第に低下するという課題があった。

【解決手段】セパレータを構成する金属薄板上で、電極が位置する主要部にプレス成形などによってガス流路を形成し、この表面部分に金メッキまたは銀メッキ層を形成する。



請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜を挟む一对の電極と、前記電極に燃料ガスを供給排出する手段とを具備した単電池とを、導電性セパレータを介して積層した固体高分子電解質型燃料電池において、前記導電性セパレータは酸性雰囲気に対する不活性金属層を表面に形成した金属材料

によりなり、かつ前記導電性セパレータは前記燃料ガスを流通するガス流通溝を形成し、さらに前記燃料ガスに対するガスシール性を有する材料により、前記ガス流通溝と前記燃料ガスを供給排出する手段とを接続したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】導電性セパレータの表面に形成した酸性雰囲気に対する不活性金属層金属層は、金または銀よりなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】導電性セパレータの表面に形成した酸性雰囲気に対する不活性金属層金属層は、物理的柔軟性を有することを特徴とする請求項1または2記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】導電性セパレータに形成したガス流通溝が、互いに平行な複数の直線形状であることを特徴とする請求項1、2または3記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項5】導電性セパレータの一方の面に形成したガス流通溝の凸部が、前記導電性セパレータの背面でガス流通溝の凹を形成していることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項6】洗浄処理工程と、活性化処理工程と、ニッケルストライクメッキ処理工程と、金メッキもしくは銀メッキ処理工程を有することを特徴とする請求項2、3、4または5記載の固体高分子電解質型燃料電池の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネシステム等に使用する固体高分子電解質を用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する燃料ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。その構造は、まず、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜の両面に、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒反応層を形成する。次に、この触媒反応層の外側に、燃料ガスの通気性と、電子導電性を併せ持つ拡散層を形成し、この拡散層と触媒反応層とを合わせて電極とする。

【0003】次に、供給する燃料ガスが外にリークしたり、二種類の燃料ガスが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットを配置する。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立て、これを、MEA(電極電解質膜接合体)と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータ板を配置する。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路を形成する。ガス流路はセパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータの表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

【0004】この溝に燃料ガスを供給するためは、燃料ガスを供給する配管を、使用するセパレータの枚数に分歧し、その分歧先を直接セパレータ状の溝につなぎ込む配管治具が必要となる。この治具をマニホールドと呼び、上記のような燃料ガスの供給配管から直接つなぎ込むタイプを外部マニホールドと呼ぶ。このマニホールドには、構造をより簡単にした内部マニホールドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホールドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔まで通し、この孔から直接燃料ガスを供給するものである。

【0005】燃料電池は運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に冷却水を流す冷却部をセパレータとセパレータとの間に挿入するが、セパレータの背面に冷却水流路を設けて冷却部とする場合が多い。これらのMEAとセパレータおよび冷却部を交互に重ねていき、10～200セル積層した後、集電板と絶縁板を介し、端板でこれを挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

【0006】このような固体高分子型の燃料電池では、セパレータは導電性が高く、かつ燃料ガスに対してガス気密性が高く、更に水素／酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性を持ち必要がある。このような理由で、従来のセパレータは通常グラッシーカーボンや膨張黒鉛などのカーボン材料で構成し、ガス流路もその表面での切削や、膨張黒鉛の場合は型による成型で作製していた。

【0007】しかしながら近年、従来より使用されたカーボン材料に代えて、ステンレスなどの金属を用いる試みが行われている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来のカーボン板の切削による方法では、カーボン板の材料コストと共に、これを切削するためのコストを引き下げることが困難であり、また膨張黒鉛を用いた方法も材料コストが高く、これが実用化の為の障害と考えられている。

【0009】また、上述の金属を用いる方法では、金属が高温で酸化性の雰囲気に曝されるため、長期間使用すると、金属の腐食や溶解が起こる。金属が腐食すると、腐食部分の電気抵抗が増大し、電池の出力が低下する。また、金属が溶解すると、溶解した金属イオンが高分子電解質に拡散し、これが高分子電解質のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質自身のイオン電導性が低下する。これらの原因により、金属をそのままセパレータに使用し、電池を長期間運転すると、発電効率が次第に低下するという課題があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質膜を挟む一対の電極と、前記電極に燃料ガスを供給排出する手段とを具備した単電池とを、導電性セパレータを介して積層した固体高分子電解質型燃料電池において、前記導電性セパレータは酸性雰囲気に対する不活性金属層を表面に形成した金属材料によりなり、かつ前記導電性セパレータは前記燃料ガスを流通するガス流通溝を形成し、さらに前記燃料ガスに対するガスシール性を有する材料により、前記ガス流通溝と前記燃料ガスを供給排出する手段とを接続したことを特徴とする。

【0011】このとき、導電性セパレータの表面に形成した酸性雰囲気に対する不活性金属層金属層は、金または銀よりなることが有効である。

【0012】また、導電性セパレータの表面に形成した酸性雰囲気に対する不活性金属層金属層は、物理的柔軟性を有することが有効である。

【0013】また、導電性セパレータに形成したガス流通溝が、互いに平行な複数の直線形状であることが有効である。

【0014】また、導電性セパレータの一方の面に形成したガス流通溝の凸部が、前記導電性セパレータの背面でガス流通溝の凹を形成していることが有効である。

【0015】以上の製造方法は、洗浄処理工程と、活性化処理工程と、ニッケルストライクメッキ処理工程と、金メッキもしくは銀メッキ処理工程を有することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のポイントは、金属を材料とする導電性セパレータの腐食と溶解を押さえ込むことで、導電性を有したまま、酸性雰囲気に曝されても化学的不活性を維持させる方法を見出したことである。

【0017】また、金属を材料とする導電性セパレータを燃料電池に用いるとき、導電性セパレータの一方の面に形成したガス流通溝の凸部が、導電性セパレータの背面でガス流通溝の凹を形成していることが有用である。しかし、これを用いて積層電池を作ると、導電性セパレータの電気接触部分が点接触になり、これが長期的に酸性雰囲気に曝されると、この部分の接触抵抗が増大化した。そこで、この現象を克服するため、導電性セパレータの表面部分に、たとえばスポンジ状の物理的柔軟性を有する導電層を形成することで、上記接触抵抗の増大化を克服した。

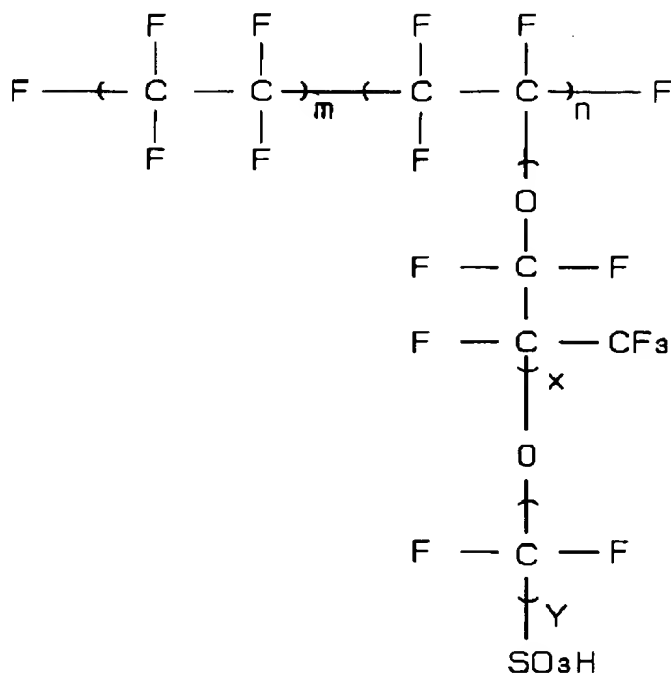
【0018】以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明する。

【0019】

【実施例】(実施例1)アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約30の白金粒子を25重量%担持したものを反応電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた溶液に、(化1)で示したパーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散したディスポージョン溶液を混合し、ペースト状にした。このペーストを原料としスクリーン印刷法をもちいて、厚み250 μ mのカーボン不織布の一方の面に電極触媒層を形成した。形成後の反応電極中に含まれる白金量は0.5mg/cm²、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は1.2mg/cm²となるよう調整した。

【0020】

【化1】



但し、mとnは

m = 5 ~ 13, 5あたり n = 1とした。

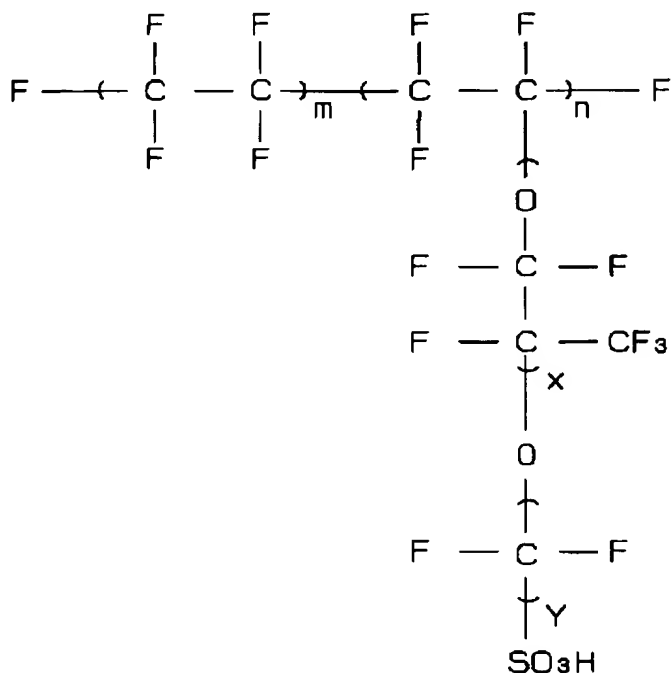
x = 1

Y = 2

【0021】これらの電極は、正極・負極共に同一構成とし、電極より一回り大きい面積を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の中心部の両面に、印刷した触媒層が電解質膜側に接するようにホットプレスによって接合して、電極／電解質接合体(MEA)を作成した。ここでは、プロトン伝導性高分子電解質として、(化2)に示したパーフルオロカーボンスルホン酸を25μmの厚みに薄膜化したものを用いた。

【0022】

【化2】



但し、 m と n は

$m = 5 \sim 13$ 、5あたり $n = 1$ とした。

$x = 2$

$Y = 2$

【0023】本実施例で作製した固体高分子型燃料電池の各構成要素の構造を図1、図2、及び図3に示した。

【0024】まず、表面を金メッキした金属よりなる導電性セパレータの作成方法を示す。図1に示したように、厚さ0.3mmのSUS316板を用い、その中央部10cm×9cmの領域に、5.6mmピッチ（溝幅約2.8mm）の波状加工部1を、プレス加工によって形成した。このとき溝2の深さ（山3の高さ）は約1mmとした。次に、この表面に金メッキ層を0.5μmの厚さに形成した。メッキ方法は、洗浄剤にディプソール（ディプソール社の商品名）を使用して洗浄を行ってから、80℃に加熱した熱硫酸液による活性化処理を行い、その後に、ニッケルストライクメッキ処理、ニッケルメッキ処理、金メッキ処理を行った。つぎに、図1に示したように、対抗する2辺にはそれぞれ水素ガス、冷却水、空気を供給・排出するためのマニホール孔4を設けた。

【0025】つぎに、図2(a)に示したように、水素側となるセパレータには、マニホール孔から金属板の加工によるガス流通溝まで、フェノール樹脂でできた凸部5によってガスを誘導する溝6を設けた。また、2個の溝が互いに隣り合い、湾曲してつながるようにフェノール樹脂でできた凸部5を重ねた。

【0026】このフェノール樹脂製の凸部は、厚みが約1mmでセパレータ板の溝の山の高さと同じとした。セパレータ板の外周部、マニホール孔の周囲にも同様に形成し、金属板の形状に対応したガスケット7を構成している。

【0027】さらに、図2(b)に示したように、空気側となるセパレータは隣り合う6個の溝が、湾曲して連続したガス流通溝を形成するようにした。空気側と水素ガス側で構造を変えているのは、空気側と水素ガス側とでガス流量が25倍程度異なるからである。逆に言えば、このような構造では、ガス流量に応じて樹脂製のガス流通溝の形状を変えることにより、最適なガス流速とガス圧損にする事が可能である。

【0028】つぎに、図3に示したように、これら2種類のセパレータとガスケットにより、MEA8をはさみ電池の構成単位とした。図3で示したように、水素側のガス流通溝9と空気側のガス流通溝10の位置は対応するように構成し、電極に過剰なセンダン力がかからないようにした。単電池を2セル積層ごとに冷却水を流す冷却部11を設けた。冷却部にはSUS316製の金属メッシュ12を用いて導電性と冷却水の流通性を確保し、外周部とガスマニホール部にフェノール樹脂製のガスケット7を設けることによってシール部とした。ガスケットとMEA、セパレータ板とセパレータ板、ガスケットとセパレータ板などのガスシールが必要な部分はグリス13を薄く塗布することによってあまり

導電性を低下させずにシール性を確保した。

【0029】以上示したMEAを50セルを積層した後、集電板と絶縁板を介し、ステンレス製の単板と締結ロッドで、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力で締結した。締結圧力は小さすぎるとガスがリークし、接触抵抗も大きいので電池性能が低くなるが、逆に大きすぎると電極が破損したり、セパレータ板が変形したりするのでガス流通溝の設計に応じて締結圧を変えることが重要であった。

【0030】比較例の電池として、上記実施例の電池のように表面コートをしなないSUS316板により導電性セパレータを構成したものを作製した。比較例の電池で、導電性セパレータ以外は、全て上記実施例の構成と同一とした。

【0031】このように作製した本実施例と比較例の高分子電解質型燃料電池を、 85°C に保持し、一方の電極側に 83°C の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に 78°C の露点となるよう加湿・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、50Vの電池開放電圧を得た。

【0032】この電池を燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を図5に示した。その結果、比較例の電池は駆動時間と共に出力が低下するのに比べ、本実施例の電池は、8000時間以上にわたって1000W(22V-45A)の電池出力を維持することを確認した。

【0033】この実施例ではガス流通溝が複数の平行直線の場合を試みたが、図4のように2度の湾曲部14を経て、ガス供給マニホールドから、ガス排出マニホールド孔をガス流通溝でつなぐ構造や、巻き貝の殻のように中央部のマニホールド孔と外側のマニホールド孔とをガス流通溝でつなぐ構造など様々な構造も可能である。

【0034】また、金属が板状の場合を試みたが、スポンジ状など様々な形状も可能である。

【0035】(実施例2)実施例1では、金属の表面に金メッキ層を形成した導電性セパレータを用いたが、本実施例では、銀メッキ層を形成した例を示す。なお、本実施例では、メッキ方法、電池構成、及び電池の特性評価条件は、全て実施例1と同一とした。

【0036】電池特性は実施例1と同じく、燃料電池を 85°C に保持し、一方の電極側に 83°C の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に 78°C の露点となるよう加湿・加温した空気を供給し、燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で連続発電試験を行ったときの、初期と、運転時間が8000時間経過したときの電池出力を示した。その結果を表1に示した。

【0037】

【表1】

電池	表面層	出力 (W)	
		初期	8000時間後
実施例1	金メッキ	1200	1000
実施例2	銀メッキ	1100	850
実施例3	金メッキ/金ペースト	1250	1080
実施例4	金ペースト	1080	950

【0038】(実施例3)実施例1では、金属の表面に金メッキ層を形成した導電性セパレータを用いたが、本実施例では、更にその上に、有機バインダー成分を有する金ペースト層を形成し、導電性セパレータの表面部分に、物理的弾性を有する導電層を形成した例を示す。なお、本実施例では、メッキ方法、電池構成、及び電池の特性評価条件は、全て実施例1と同一とした。

【0039】有機バインダー成分を有する金ペースト層の形成方法は、平均粒径 $20\mu\text{m}$ の金粒子50重量%を、ビスフェノール系エポキシモノマー10重量%と、その硬化剤10重量%と、希釈剤であるエチルセルソルブ50重量%の混合剤に分散し、これを導電性セパレータ上に形成した金メッキ層の上に塗布した後、 120°C で5時間放置することで行った。

【0040】電池特性は実施例1と同じく、燃料電池を 85°C に保持し、一方の電極側に 83°C の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に 78°C の露点となるよう加湿・加温した空気を供給し、燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で連続発電試験を行ったときの、初期と、運転時間が8000時間経過したときの電池出力を示した。その結果を表1に示した。

【0041】(実施例4)以上の実施例では、SUS316を材料とする導電性セパレータに、金メッキを

施し、更にその上に柔軟性を有する金ペースト層を形成した。しかし、金ペースト層の成分を調整し、SUS316を材料とする導電性セパレータ上に直接形成することも可能である。このとき、金ペースト層の成分調整に際しては、金成分があまり少ないと、SUS316が直接外部雰囲気曝されて、導電性セパレータとして長期耐食性が低下する。一方、金成分が多すぎると、逆にバインダー成分が低下し、柔軟性がなくなるという課題が起こる。また、これに合わせて当然、金粉末の粒径も最適化する必要がある。粒径は小さいほど電気抵抗は小さくなるが、あまり小さいと、ペーストとしての扱いが困難になると言う課題がある。

【0042】この点を考慮し、上記製造工程で、平均粒径5 μ mの金粒子80重量%を、ビスフェノール系エポキシモノマー10重量%と、その硬化剤10重量%と、CMC(カルボキシルメチルセルローズ)5重量%と、希釈剤であるエチルセルソルブ50重量%の混合剤に分散し、これを導電性セパレータ上に直接塗布した後、120℃で5時間放置することで行ったものも、上記同様に優れた安定性を示した。そのほかの部分の構成は実施例1と同一である。

【0043】電池特性は実施例1と同じく、燃料電池を85℃に保持し、一方の電極側に83℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に78℃の露点となるよう加湿・加温した空気を供給し、燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度0.5A/cm²の条件で連続発電試験を行ったときの、初期と、運転時間が8000時間経過したときの電池出力を示した。その結果を表1に示した。

【0044】

【発明の効果】本発明によると、セパレータ板として、従来のカーボン板の切削工法に替わり、ステンレスなどの金属材料を切削加工しないで用いることができるので、量産時に大幅なコスト低減が図れる。また、セパレータを一層薄くできるので積層電池のコンパクト化に寄与する。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例の燃料電池で用いた導電性セパレータの構成を示した図

【図2】本発明の第1の実施例の燃料電池で用いた水素側セパレータの構成を示した図

【図3】本発明の第1の実施例の燃料電池の積層電池の構成を示した図

【図4】本発明の第1の実施例の燃料電池で用いることができる他の導電性セパレータの構成を示した図

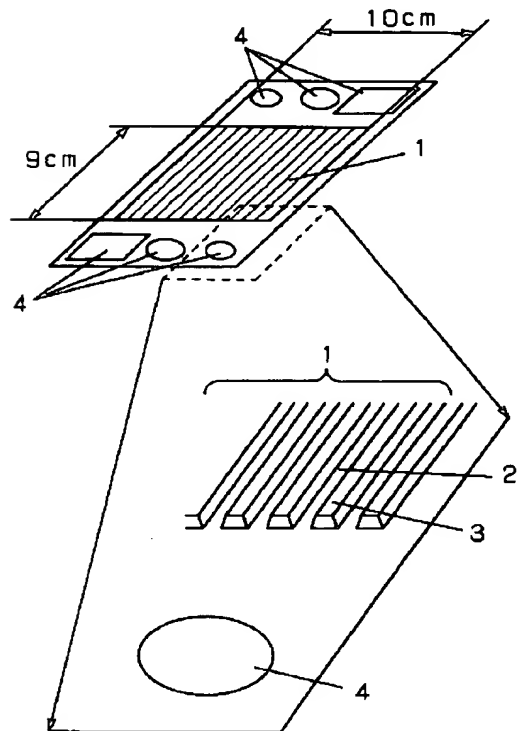
【図5】本発明の第1の実施例の燃料電池の出力特性を示した図

【符号の説明】

- 1 波状加工部
- 2 溝
- 3 山
- 4 マニホールド孔
- 5 フェノール製凸部
- 6 フェノール製の溝
- 7 フェノール製のガスケット
- 8 MEA
- 9 水素側のガス流通溝
- 10 空気側のガス流通溝
- 11 冷却部
- 12 金属メッシュ
- 13 グリス
- 14 湾曲部
- 15 継ぎ目

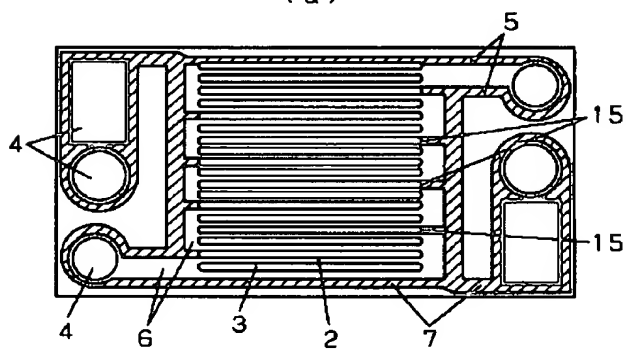
図面

【図1】

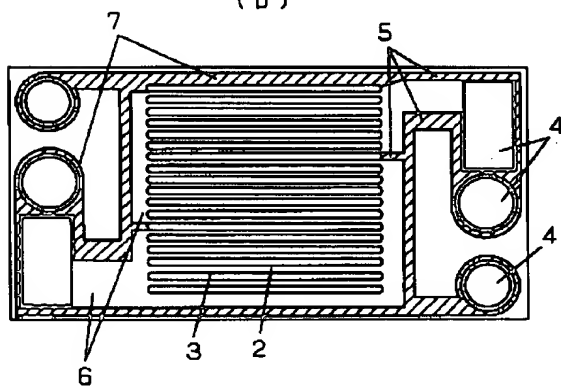


【図2】

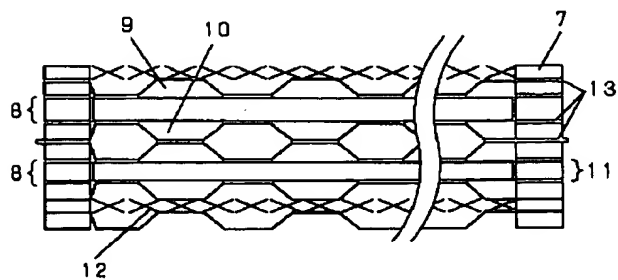
(a)



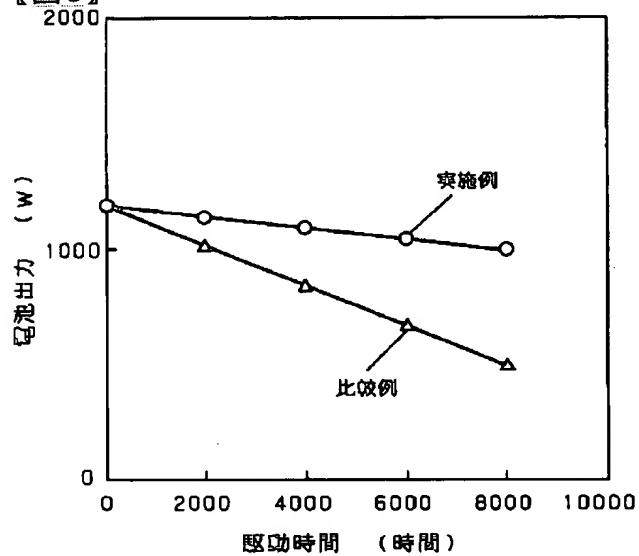
(b)



【図3】



【図5】



【図4】

